

УДК 550.4; 541.15; 621.039.7

© Г.Н. Бондаренко, И.Л. Колябина, О.В. Маринич, 2009

*Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины, Киев*

## **ПРОБЛЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ИЗ ГЛУБИННЫХ ВОД ЧЕРНОГО МОРЯ**

*Изучено распределение форм нахождения двухвалентной серы в сероводородной зоне Черного моря методом термодинамического моделирования. Критически рассмотрены предложенные методы выделения сероводорода из глубинной воды. Перспективой практической реализации обладает лишь мембранный метод извлечения газообразного сероводорода без подъема воды на поверхность.*

Сероводород глубоководной толщи Черного моря привлек внимание ученых с момента его обнаружения в 1890 г. В последние десятилетия он рассматривается как угроза экологической обстановке – с одной стороны и как практически неисчерпаемое сырье для производства энергии и серы – с другой. Пополнение сероводорода происходит за счет двух источников: из недр через трещины в земной коре и жерл грязевых вулканов и за счет деструкции органического вещества под действием микроорганизмов, при которой сульфатная сера в аноксидной обстановке восстанавливается до сульфидной [7]. Поддержанию аноксидной обстановки в глубинных водах способствует достаточно консервативная скорость обмена с поверхностными водами. Так, по радиоуглеродным данным, «возраст» вод Черного моря на глубинах до 2000 метров достигает 2 тыс. лет [1]. По экспериментальным данным сероводород в воде Черного моря обнаруживается начиная с 150–200 м. Концентрация  $H_2S$  возрастает с глубиной до 13–14 мл/л.

Возобновляемость запасов сероводорода в Черном море создает предпосылки как для тревоги экологов, рассматривающих возможность неограниченного подъема сероводородной зоны на поверхность моря, так и для оптимизма энергетиков, для которых сероводород является, в отличие от других горючих ископаемых, неисчерпаемым возобновляемым сырьем для производства энергии и серы.

Отвечая на тревогу экологов, следует констатировать, что в водах Черного моря концентрация сероводорода регулируется естественными процессами его окисления в поверхностных слоях воды. Кислород воздуха, растворенный в поверхностной морской воде, взаимодействует с сероводородом, превращая его в серную кислоту, которая, вступая в реакцию с растворенными в воде минеральными солями, образует сульфаты. В свою очередь, растворенные сульфаты, попадая в верхние слои сероводородных вод, восстанавливаются до сульфидных форм серы. Эти процессы идут одновременно, благодаря чему в Черном море устанавливается динамическое равновесие между сульфатными и сульфидными формами серы [7]. Благодаря побочным процессам в сероводородной зоне присутствует не только сероводород, но и другие формы продуктов восстановления сульфатов.

Утилизация газообразного сероводорода может быть реализована одним из методов:

- сжигание газообразного сероводорода с получением тепловой энергии,
- разложение газообразного сероводорода на водород и серу,
- сжигание газообразного сероводорода с получением тепловой энергии для термокаталитического разложения сероводорода на водород и серу.

Для прямого разложения  $H_2S$  на водород и серу разрабатываются или освоены технологии на основе фотокаталитического, электролитического, электроплазменного и плазмохимического разделения.

Фотокаталитический метод отличается низкими энергозатратами, но для крупномасштабного выделения водорода вряд ли применим вследствие длительности этого процесса. Широко известный электролитический метод на сегодня является высокоэнергоёмким. В электроплазменном разложении сероводорода используется плазменный поток, формируемый электронной аркой плазмотрона, однако, известные конструкции плазменного реактора требуют доводки для энергетически и коммерчески оправданного использования в технологии разложения сероводорода.

Внимания заслуживает плазмохимическая мембранная технология переработки сероводорода, разработанная в Российском научном центре «Курчатовский институт», которая основана на применении мощных безэлектродных плазмотронов и селективных полимерных мембран для разделения газовых смесей [3]. На опытно-промышленной установке Оренбургского газоперерабатывающего завода затраты на получение водорода составляют 1 кВт·час на 1 м<sup>3</sup> водорода плюс 1,4 кг серы. Для сравнения – известный метод получения водорода электролизом воды потребляет 4,5 кВт·час на 1 м<sup>3</sup> водорода.

Все упомянутые методы получения водорода для водородной энергетики или прямого использования энергии из сероводорода исходят из газообразного сероводорода, который уже каким-то образом выделен из источников, но в многочисленных проектах утилизации сероводорода из черноморской воды эта операция технологического процесса обходится молчаливым. Обычно рассматриваются запасы сероводорода в Черном море и далее – грандиозные возможности его использования как газа.

Для подхода к решению проблемы выделения газообразного сероводорода из вод Черного моря с целью его практической утилизации необходимо рассмотреть формы нахождения двухвалентной серы в морской воде.

В воде сероводород может находиться в виде недиссоциированных молекул  $H_2S^0$ , а также ионов  $HS^-$  и  $S^{2-}$ . Соотношение этих форм нахождения определяется значением pH воды. Согласно расчетным данным при pH > 10 содержанием ионов  $S^{2-}$  можно пренебречь, при pH = 7 содержание  $H_2S^0$  и  $HS^-$  примерно одинаковое. При pH = 4 сероводород почти полностью находится в виде недиссоциированных молекул  $H_2S^0$  (99,8%) [6]. В черноморской воде в форме  $H_2S^0$  находится лишь около 15% всей двухвалентной серы, остальная ее часть находится в химически связанной в сульфидах тяжелых металлов форме, поэтому возможность перевода  $H_2S^0$  в газовую фазу затруднена.

Методом термодинамического моделирования нами получена оценка содержания химических форм двухвалентной серы в модельной воде Чер-

ного моря в зависимости от температуры и давления. Расчеты проводились при  $pH=8,2$  и при двух величинах солености:  $22\text{‰}$  и  $18\text{‰}$ . Результаты представлены на рис. 1–3.

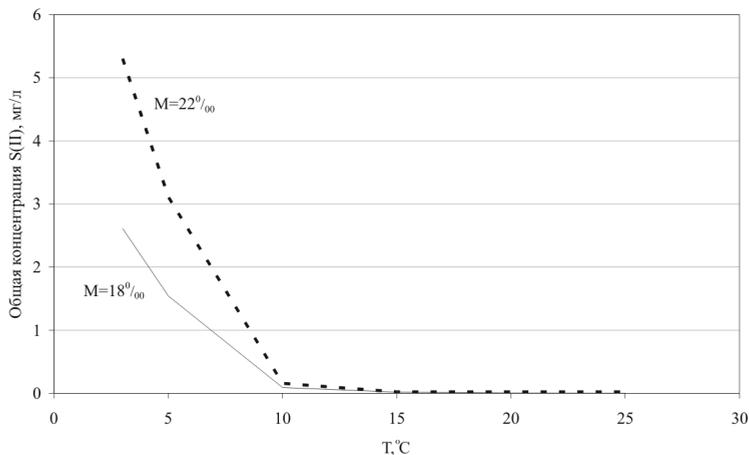


Рис.1. Зависимость общей концентрации двухвалентной серы в поверхностной морской воде от температуры при  $P=1$  бар

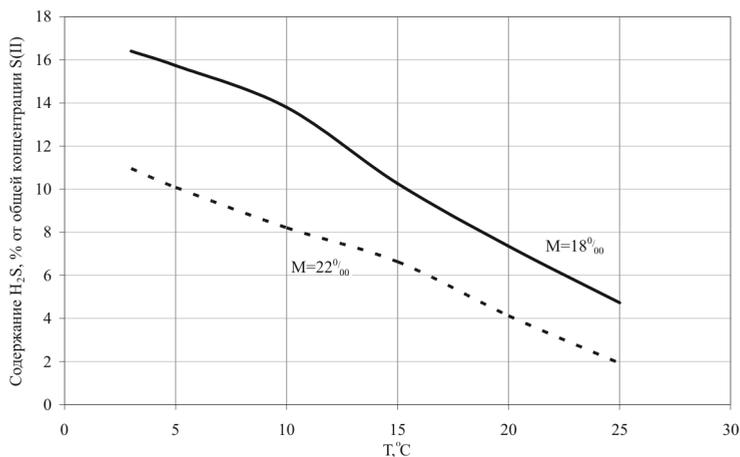


Рис.2. Зависимость относительного содержания  $H_2S$  в морской воде от температуры при  $P=1$  бар

Расчеты показали, что при всех рассмотренных физико-химических условиях основная часть двухвалентной серы (более 80%) находится в связанном состоянии в виде  $HS^-$  или в виде растворенных гидросульфидов тяжелых металлов.

При давлении 1 бар с увеличением солености и уменьшением температуры общая концентрация двухвалентной серы увеличивается (см. рис. 1). Доля  $H_2S$  при увеличении солености и повышении температуры уменьшается (см. рис. 2). Доля  $HS^-$  при увеличении солености и уменьшении температуры увеличивается (см. рис. 3). С увеличением температуры выше  $10^{\circ}C$  резко возрастает доля двухвалентной серы, связанной с тяжелыми металлами.

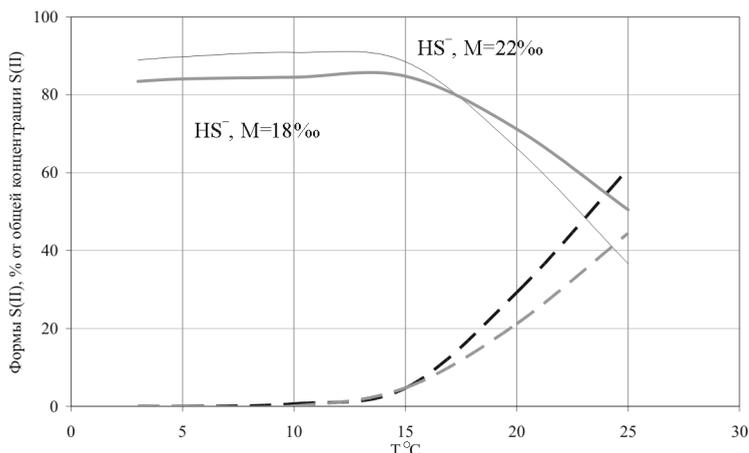


Рис.3. Зависимость относительного содержания  $\text{HS}^-$  и сульфидов тяжелых металлов в морской воде от температуры при  $P=1$  бар

При давлении до 100 бар и температуре  $8^{\circ}\text{C}$  общая концентрация  $\text{S(II)}$  составила  $8 \text{ мг/дм}^3$ . При этом основная часть двухвалентной серы – около 89 % – находится в связанном состоянии (рис. 4).

Известные методы получения газообразного сероводорода можно разделить на две группы: выделение из поднятой на поверхность глубинной морской воды или непосредственно *in situ*.

Для подъема глубинных вод на поверхность с целью их переработки с последующим возвратом в сероводородную зону не обязательно использовать насосные устройства. Предложен метод доставки, в котором подъемная сила основана на различии плотности воды и газо-водяной эмульсии. В процессе подъема глубинной воды ожидается ее дегазация при понижении давления и образование газо-водяной эмульсии в трубопроводе, опущенном с плавучей платформы [6]. Для возбуждения газовыделения требуется откачка определенного объема воды из трубопровода.

Для подъема глубинных вод на поверхность без затраты энергии можно использовать метод, в котором подъемная сила основана на свойствах сообщающихся сосудов [2]. Для этого приемное устройство глубоководного

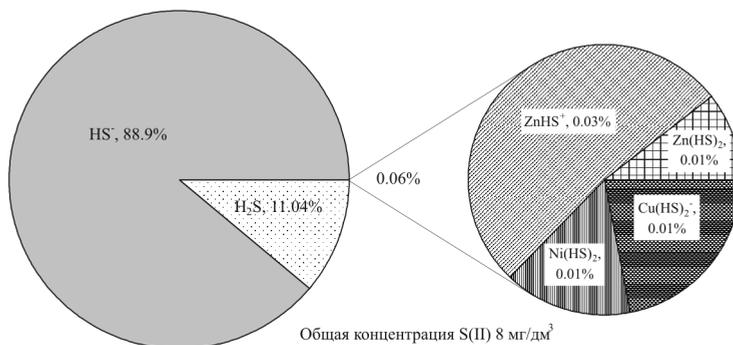


Рис.4. Формы нахождения  $\text{S(II)}$  при давлении 100 бар и температуре  $8^{\circ}\text{C}$

трубопровода оборудуется на уровне днища плавучего средства. В этом случае в трубе создается давление, эквивалентное разности уровней между ватерлинией и приемным устройством, чем и обеспечивается самопроизвольное поступление глубинной воды к технологическому пространству, расположенному ниже уровня поверхности моря. Если газовыделение при подъеме воды действительно имеет место, образование газо-водяной эмульсии послужит дополнительной подъемной силой и приведет к увеличению скорости поступления морской воды на поверхность при том же сечении глубинного трубопровода.

Из изложенного выше следует, что выделению сероводорода из морской воды препятствует следующее:

- низкая концентрация сероводорода, в сотни раз меньшая относительно его насыщенного раствора;
- концентрация недиссоциированной формы  $H_2S$  не более 15%, преобладающая форма нахождения сероводорода, до 80–90%, – диссоциированная, т.е. ионная, химически связанная.

Поэтому не удивительно, что, несмотря на многодесятилетнюю историю попыток утилизации сероводорода Черного моря, до сих пор не разработано практически реализуемых технологий выделения его газообразной формы из морской воды.

Некоторые авторы возлагают надежды на перевод  $H_2S$  в газовую фазу при вакуумировании морской воды. Само по себе изменение давления согласно приведенным выше термодинамическим расчетам слабо влияет на распределение сульфидных форм. Так, даже при давлении 0,1 бар доля формы  $H_2S$  в воде практически не увеличивается по сравнению с давлением до 100 бар. Однако, в случае дегазации недиссоциированной формы  $H_2S$  из воды при вакуумировании в оставшемся растворе равновесие форм  $H_2S = HS^-$  согласно принципу Ле-Шателье должно приводить к образованию новых порций  $H_2S$ . Последний также может быть извлечен из воды при последовательных операциях вакуумирования, что приводит к увеличению общего выхода сероводорода.

Здесь уместно поставить вопрос о кинетике трансформаций в подобной гетерофазной системе. Если процесс образования новых порций недиссоциированных молекул  $H_2S$  протекает достаточно быстро, то выделение сероводорода из воды можно проводить при непрерывном вакуумировании. При замедленной трансформации сероводородных форм потребуются бассейны выдержки морской воды.

Ко второй группе утилизации сероводорода относятся методы выделения сероводорода непосредственно в глубинных водах Черного моря. Методы выделения сероводорода *in situ* имеют ряд преимуществ над методами, связанными с подъемом морской воды на поверхность и необходимостью возврата отработанной воды на соответствующие глубины. Среди способов выделения сероводорода из морской воды предложены методы ионного обмена и селективной сорбции на полимерных мембранах. При реализации этих методов остаются неясными экономически оправданные методы десорбции  $HS^-$  и регенерации сорбента. Кроме того, при сорбции иона  $HS^-$  и последующей доставке его на поверхность водородной энергетике достанется

лишь половина водорода от потенциально возможного при извлечении недиссоциированных молекул  $H_2S$ .

Изложенные данные свидетельствуют о том, что извлечение сероводорода из морской воды представляет собой достаточно сложную технологическую задачу, что и препятствовало практическому освоению запасов сероводорода Черного моря. Поэтому заслуживают внимания методы, основанные на использовании новейших материалов и технологий. В частности, предложен мембранный метод извлечения сероводорода *in situ* без подъема воды на поверхность. Он основан на свойстве полупроницаемых гидрофобных мембран пропускать газы и задерживать воду. Гидрофобные мембраны уже применяются при дегазации и водоподготовке, получении различных продуктов высокой чистоты.

Выделение сероводорода из вод Черного моря по мембранной технологии возможно с помощью глубоководного устройства, обеспечивающего фильтрацию газов через гидрофобные мембраны большой площади. При этом можно ожидать поступление газообразного сероводорода и других газов из морской воды в полое пространство мембран и далее их транспорт на поверхность по глубоководному трубопроводу.

1. Бондаренко Г.Н., Ковалюх Н.Н., Доронин И.Ф. Изотопное исследование гидрологии Черного моря // Вопросы геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. – К.: Наукова думка, 1974.
2. Бондаренко Г.Н., Колябина И.Л., Маринич О.В. Химические формы сероводорода в глубинных водах Черного моря // II Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення»: Зб. наук. ст. у 2-х т. Т.2 / УкрНДІЕП. – Х.: Райдер, 2008. – С. 346–350.
3. Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. – М.: Наука, 1984. – 271 с.
4. Кашия В. Г. Экологически чистые методы освоения водородосодержащих компонентов Черного моря // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology — ISJAEЕ. – 2004. – №2(10).
5. Патент України № 25861. Спосіб добування сірководню з морської води / Борц Б.В., Неклюдов І.М., Полевич О.В., Ткаченко В.І. // Державний реєстр патентів України. 2007. № 13.
6. Хорн Р. Морская химия. – М.: Мир, 1972. – 398 с.
7. Шнюков Е.Ф., Дроздовская А.А. Черное море как прототип химической эволюции Мирового океана в геологической истории Земли // Доклады АН УССР, Серия Б: геологические, химические и биологические науки, 1989. С. 25-30.

*Вивчено розподіл форм перебування дивалентної сірки в сірководневій зоні Чорного моря методом термодинамічного моделювання. Критично розглянуті запропоновані методи виділення сірководню з глибинної води. Перспективу практичної реалізації має лише мембранний метод вилучення газоподібного сірководню без підйому води на поверхню.*

*Distributing of bivalent sulphur occurrence forms in the hydrosulphuric zone of the Black sea by the thermodynamical modeling method is studied. The offered methods of sulphuretted hydrogen selection from deep water are critically considered. Only the membrane method of gaseous sulphuretted hydrogen extraction without lifting out of water on a surface is perspective for practical realization.*